

INORGANIC MATERIAL/POLYMER COMPOSITE MATERIAL AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP11130827
 Publication date: 1999-05-18
 Inventor(s): NEZU SUMIO; HATATE YASUO; HARAGUCHI TOSHIHIDE
 Applicant(s): CHiyODA UTE CO LTD;; HATATE YASUO;; HARAGUCHI TOSHIHIDE
 Requested Patent: ☐ JP11130827
 Application Number: JP19970311334 19971028
 Priority Number(s):
 IPC Classification: C08F292/00; C04B20/00; C04B20/10; C04B28/14; C08K9/04; C09C1/28; C09C3/10
 EC Classification:
 Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composite material suitably useful as a filler for gypsum, etc., by functioning an inorganic filler.
SOLUTION: This composite material is obtained by forming a water-soluble polymer (e.g. polyacrylamide) by graft polymerization on the surface of a fibrous or spherical siliceous material (e.g. glass fiber). The fibrous or spherical siliceous material is subjected to low-temperature plasma treatment by using an inorganic gas, a monomer solution to be a raw material for a water-soluble polymer is reacted with the siliceous material after the plasma treatment and the water-soluble polymer is formed by graft polymerization the surface of the siliceous material to give the objective composite material.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Excerpt from
Japanese Patent Laid-Open Publication No. Hei 11-130827

INORGANIC MATERIAL/POLYMER COMPOSITE MATERIAL AND ITS PRODUCTION

Abstract

[Object]

To provide a composite material which lends itself to use such as a filler into gypsum by rendering an inorganic material functional.

[Solution]

This invention provides a composite material formed by graft polymerizing a water-soluble polymer (for example, polyacrylamide) onto the surface of a fibrous or spherical siliceous material (for example, glass fiber). The fibrous or spherical siliceous material is subjected to low-temperature plasma treatment using an inorganic gas. After the plasma treatment, a monomer solution to be a source material for the water-soluble polymer is brought into reaction with the plasma treated siliceous material for graft polymerization of the water-soluble polymer onto the surface of the siliceous material.

[Claim 4]

A method for preparing a composite material in which before the siliceous material is subjected to low-temperature plasma treatment, radial active site on the surface of the siliceous material is measured using a silica particle to previously find an appropriate condition for the low-temperature plasma

treatment.

[0010]

It is found that the composite material according to this invention in which the siliceous material is integral with the water-soluble polymer by covalent bond, in particular, improves functional strength of gypsum when the composite material is used as a filler into the gypsum and improves driving characteristics of fastening hardware such as a nail. As the reason of such improvement, it is assumed that when a gypsum board is manufactured in the presence of water, the water-soluble polymers extended from the surface of the siliceous material hitch up with gypsum, thereby enabling introduction of a siliceous material incompatible with gypsum, such as a glass, into gypsum, which in turn enables to make full use of characteristics of the siliceous material.

[0017]

Low-temperature plasma treatment should to be carried out with a pressure (a degree of vacuum), at which the surface of the siliceous material is rendered active in accordance with a siliceous material type to be treated and an inorganic gas type to be used for treatment for quick generation of a large number of radical active sites, at a discharge output for a discharging time (plasma irradiation time) period. The present inventor established a method in which the composite material including a siliceous material according to the present invention can efficiently be prepared by carrying out preliminary plasma treatment using a silica fine particle and measuring a radical

active site on the surface of the silica fine particle to find an suitable condition for plasma treatment. More specifically, according to a preferred embodiment of the method for preparing a composite material of this invention, preliminary plasma treatment is carried out on condition defined by a given pressure, a discharge output, and an inorganic gas using a separately provided silica particle to find a discharging time period for which the radical active sites sharply increase. According to the obtained discharging time, the siliceous material may be plasma treated. Depending on a siliceous material and an inorganic gas to be used, low-temperature plasma treatment is generally carried out at 50-100 W of discharge output at 0.05-0.2 torr of pressure for approximately 1-5 minutes.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-130827

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 F 292/00

C 0 8 F 292/00

C 0 4 B 20/00

C 0 4 B 20/00

Z

20/10

20/10

28/14

28/14

C 0 8 K 9/04

C 0 8 K 9/04

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-311334

(22) 出願日 平成9年(1997)10月28日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成9年8月8日
社団法人化学工学会発行の「化学工学会第30回秋季大会
研究発表講演要旨集 第3分冊」に発表

(71) 出願人 000199245

チヨダウーテ株式会社

三重県四日市市住吉町15番2号

(71) 出願人 597084696

備手 泰雄

鹿児島県鹿児島市星ヶ峰4-20-11

(71) 出願人 597091845

原口 俊秀

福岡県福岡市中央区桜坂2丁目11番17号

(72) 発明者 根津 修美雄

三重県四日市市住吉町15番2号 チヨダウ

ーテ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 筒井 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機/ポリマー複合材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 無機質材料を機能化して、石膏の充填材等としても使用されるのに好適な複合材料を提供する。

【解決手段】 繊維状またはほぼ球状のシリカ質材料（例えば、ガラス繊維）の表面に水溶性ポリマー（例えば、ポリアクリルアミド）がグラフト重合して成る複合材料。繊維状またはほぼ球状のシリカ質材料を無機ガスを用いて低温プラズマ処理した後、水溶性ポリマーの原料となるモノマーの溶液を前記プラズマ処理後のシリカ質材料と反応させて該シリカ質材料の表面に水溶性ポリマーをグラフト重合させることによって製造される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維状または球状のシリカ質材料の表面に水溶性ポリマーがグラフト重合して成ることを特徴とする複合材料。

【請求項2】 シリカ質材料がガラス繊維であり、水溶性ポリマーがポリアクリルアミドであることを特徴とする請求項1の複合材料。

【請求項3】 請求項1または請求項2の複合材料を製造する方法であって、繊維状または球状のシリカ質材料を無機ガスを用いて低温プラズマ処理した後、水溶性ポリマーの原料となるモノマーの溶液を前記プラズマ処理後のシリカ質材料と反応させて該シリカ質材料の表面に水溶性ポリマーをグラフト重合させることを特徴とする方法。

【請求項4】 シリカ質材料を低温プラズマ処理する前に、シリカ粒子を用いてその表面のラジカル活性点の測定を行い、低温プラズマ処理に好適な条件を求めておくことを特徴とする請求項3の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、無機質材料とポリマー（高分子）を組み合わせた複合材料の分野に属し、特に、石膏の充填材（フィラー）等として使用されるのに好適な新規な複合材料とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ガラスに代表される無機質材料は、充填材として各種の素材の補強や性状向上の目的で使用されている。その典型例は、強化プラスチックにおいて、剛性の向上、増量、表面状態や寸法安定性の向上、軽量化などのために、ガラス繊維、ガラス粉末、ガラス球などの形態で使用されるガラス充填材である。

【0003】 しかしながら、無機質材料は、適用される素材によってはなじみが悪く、その特性を活かすことができない場合もある。例えば、ガラスは、石膏と相溶性（適合性）が悪く、そのままでは石膏ボードなどの補強や性状向上に使用するには適していない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ガラスなどの無機質材料を機能化して、石膏の充填材等として使用されるのに好適な複合材料を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 無機質材料とポリマーから成る複合材料としては、ガラス繊維とプラスチックのマトリックスとから成るガラス繊維強化プラスチックや、ポリマーの表面を無機質材料でコーティングしたものなどが従来より一般的に知られている。本発明が対象とするのは、そのように無機質材料にポリマーを単にブレンドしたり、一方を他方に被覆するのではなく、無機質材料とポリマーが化学的に結合して一体化した新しい

タイプの複合材料である。

【0006】 すなわち、本発明に従えば、上記の目的を達成するものとして、繊維状またはほぼ球状のシリカ質材料の表面に水溶性ポリマーがグラフト重合して成ることを特徴とする複合材料が提供される。本発明の複合材料の好ましい態様の一つとして、シリカ質材料はガラス繊維であり、水溶性ポリマーはポリアクリルアミドである。

【0007】 さらに、本発明は、そのような複合材料を製造するための一つの方法として、繊維状または球状のシリカ質材料を無機ガスを用いて低温プラズマ処理した後、水溶性ポリマーの原料となるモノマーの溶液を前記プラズマ処理後のシリカ質材料と反応させて該シリカ質材料の表面に水溶性ポリマーをグラフト重合させることを特徴とする方法を提供する。好ましい態様として、本発明の方法においては、シリカ質材料を低温プラズマ処理する前に、別途用意したシリカ微粒子を用いてその表面のラジカル活性点の測定を行い、低温プラズマ処理に好適な条件を求めておく。

20 【0008】

【発明の実施の形態と発明の効果】 本発明の複合材料を構成するための繊維状または球状のシリカ質材料とは、シリカ（ SiO_2 ）を主要成分とする難燃性の材料である。その好ましい例は、ガラス繊維に代表されるガラス質材料であり、この他に、ガラス粉末、ガラス球、中空ガラス球なども使用可能である。ガラス繊維としては、一般に短繊維が好ましい。さらに、天然由来のシリカ質材料、例えば、火山灰が風化してできたシラスを球状化したシラスバルーン、あるいは各種の副生物、例えば、球状のスラグまたはスラグウールなども使用できるシリカ質材料として挙げられる。

【0009】 本発明の複合材料は、上記のごときシリカ質材料の表面に水溶性ポリマーが化学的に結合、すなわちグラフト重合して、該表面から延びていることを特徴としている。使用できる水溶性ポリマーの例としては、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドンの他、レゾール樹脂や尿素樹脂、メラミン樹脂などの初期縮合物などの合成ポリマーが挙げられる。この他にメチルセルロースなどの天然系ポリマーも使用できる。

【0010】 このようにシリカ質材料に水溶性ポリマーが共有結合して両者が一体的に構成されている本発明の複合材料は、特に、石膏の充填材としてその機械的強度を向上させたり釘などの係止具の打ち込み特性を向上させることが見出されている。この理由は、水の存在下に石膏ボードなどを製造するに際して、シリカ質材料の表面から延びている水溶性ポリマーが石膏と絡み合うことによって、石膏と相溶性の悪いガラスなどのシリカ質材料を石膏に導入することができ、その特性を活かすことができるためと推測される。

【0011】さらに、本発明の複合材料から成る石膏充填材は、難燃性のシリカ質材料を含有しているため、石膏が高温に露された場合においても崩壊を生じることがないという効果も有する。この点、他の材料、例えば可燃性の炭素繊維などを用いてこれにポリマーをグラフト重合して複合化しても、本発明が対象とするような石膏充填材としては適していない。

【0012】本発明者は、本発明の複合材料を製造するための1つの方法として低温プラズマ処理技術を用いる方法を案出している。低温プラズマ処理とは、減圧下の放電により生じる室温近傍のガスの作用を利用する表面処理の方法であるが、本発明に従えば、この低温プラズマ処理により上記のごとき複合材料を比較的簡単に製造することができる。

【0013】すなわち、本発明の方法においては、まず、繊維状またはほぼ球状のシリカ質材料を無機ガスをを用いて低温プラズマ処理する。無機ガスとしては、Ar（アルゴン）、O₂（酸素）、空気などを用いる。この処理によって、シリカ質材料の表面に、ラジカル活性点が生成する。

【0014】次に、重合性モノマー（水溶性ポリマーの原料となるモノマー）の溶液（水溶液）をプラズマ処理後のシリカ質材料に接触、反応させることにより、シリカ質材料表面に生成したラジカル活性点を介して該表面に共有結合した水溶性ポリマーがグラフト状に重合する。

【0015】図1は、無機ガスとしてAr（アルゴン）を用いて本発明の複合材料を製造するための装置の1例を示すものである。図に示すように、反応管1内にガラス繊維などのシリカ質材料2を入れ、U字管の一方に装着し、U字管の他方に重合性モノマーの溶液3を入れた容器4を装着する。反応前にはモノマー溶液中の重合を阻害する気体を除去するため、液体窒素による凍結、ポンプによる脱気および解凍を繰り返しておく。

【0016】低温プラズマ処理を行うには、ポンプ6からのArガスで反応系を置換した後、流量計7で流量を調整し且つ圧力計8で圧力をモニターしてポンプ9によりArを流しながら、反応器外周に配置したコイル10に、高周波発生装置11から高周波出力を印加して誘導方式で反応管1内にArプラズマを発生させる。この低温プラズマ処理後、シリカ質材料の入っている反応管1内に容器4内のモノマー溶液3を流入させて、所定時間グラフト重合を行う。

【0017】低温プラズマ処理は、処理すべきシリカ質材料と処理用無機ガスの種類に応じてシリカ質材料の表面が活性化され可及的に多くのラジカル活性点が生成されるような圧力（真空度）、放電出力および放電時間（プラズマ照射時間）下で、実施すべきである。本発明者は、シリカ微粒子を用いて予備的なプラズマ処理を実施し、その表面のラジカル活性点の測定を行いプラズマ

処理に好適な条件を求めておくことにより、シリカ質材料を含む本発明の複合材料を効率的に製造できる方法を確立した。すなわち、本発明の複合材料の製造方法の好ましい態様に従えば、例えば、特定の圧力、放電出力および無機ガスの条件下に別途用意したシリカ粒子を用いて予備的なプラズマ処理を行い、ラジカル活性点が可及的に多くなる放電時間を求め、それに従ってシリカ質材料のプラズマ処理を実施すればよい。シリカ質材料および使用する無機ガスにもよるが、低温プラズマ処理は、一般に、50～100Wの放電出力、0.05～0.2 torrの圧力下に1～5分程度実施される。

【0018】

【実施例】以下に、本発明の特徴をさらに明らかにするため実施例を示すが、本発明はそれらの実施例によって制限されるものではない。

【実施例1：ラジカル活性点量の測定】シリカ質材料としてガラス繊維を用いる複合材料を製造するための低温プラズマ処理の条件を求めるために、ラジカルトラップ剤、1, 1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl（以後DPPHと略）を用いて、シリカ微粒子（平均粒径70μm）表面のラジカル活性点量の測定を行った。使用した低温プラズマ装置は、図1に類似のロータリーキルン型処理装置である。容器内をArガスで置換した後、容器外周に配置したコイルに高周波出力を印加し、誘導方式で回転容器内にArプラズマを発生させ、シリカ微粒子の処理を行った。容器内圧力及び放電出力は0.1 torr、100Wで一定とし、プラズマ照射時間を0.5～5分とした。プラズマ処理したシリカ微粒子を大気に曝さないように、予め凍結、脱気、解凍を繰り返して溶液内の気体を除いた0.1mol/L DPPH-ベンゼン溶液中に投入した。投入後、室温、遮光状態で24時間反応させ、反応前後の吸光度を分光光度計（波長520nm）で測定した。これらの差をArプラズマ処理によりシリカ粒子表面に形成されたラジカル活性点量として評価した。図2に、ラジカル活性点量に対するプラズマ照射時間の影響を示す。この結果から、プラズマ照射時間1分で最もラジカル活性点が多く生成していることが分かった。この結果を元に、ガラス繊維にアクリルアミドをグラフトする際のプラズマ処理条件を決定した。

【0019】【実施例2：ガラス繊維／アクリルアミド複合材料の製造】ガラス繊維／アクリルアミド複合材料を調製するために、ガラス繊維へのアクリルアミドの低温プラズマグラフト重合を行った。サンプルとして長さ12.5mm、直径10μmのガラス繊維を用いた。装置は図1のU字管型低温プラズマグラフト装置を用いた。アクリルアミドモノマー水溶液は、丸底フラスコに入れ、試料のガラス繊維を反応容器に充填した。モノマー溶液中の重合を阻害する気体を排除するために、凍結、脱気、解凍を繰り返した。容器内にArプラズマを発生させ、ガラス繊維表面にプラズマ処理を施した後、

丸底フラスコ上部のコックを開け、モノマー水溶液を反応器内に流し込んだ。所定時間グラフト後、試料を取り出し、蒸留水で超音波洗浄し、真空乾燥し、ポリアクリルアミド-ガラス複合材料を得た。プラズマ処理条件は、容器内圧力0.1 torr、放電出力100W、プラズマ照射時間1分で一定とし、グラフト条件は、モノマー濃度1~5mol %、グラフト時間1~24時間とした。モノマー濃度が高いと、1~3時間の比較的短い時間で重合が進んだ。しかし、モノマー濃度が1mol %の時は、重合時間24時間でも、あまり重合が進まないことがわかった。図3にモノマー濃度3mol %、グラフト時間3時間で低温プラズマグラフト処理したガラス繊維のSEM（走査電子顕微鏡）写真を示す。ガラス繊維の表面からポリアクリルアミドがグラフト状に延びていることが分かる。

【0020】〔実施例3：石膏硬化体の曲げ強度試験〕
実施例2により調製したガラス繊維にアクリルアミドをプラズマ重合させたガラス繊維/アクリルアミド複合材料を石膏と混ぜ、石膏硬化体の強度増加があるかを試験した。対照として、ブランク（ガラス繊維または複合材料を混入しないもの）および未処理（アクリルアミドを*

*プラズマ重合させていないガラス繊維を混ぜたもの）についても試験を行った。試験に用いた石膏は関電石膏（丸石 C級石膏）である。配合割合は、石膏800gに対してガラス繊維またはガラス繊維/アクリルアミド複合材料2.4g、水552gとした。

【0021】試験方法は、以下のとおりである。上記粉体をビニル袋に入れ、ブレミックスする。これを、水を入れたモルタルミキサーに30秒間かけて投入し、30秒間静置した後、低速（63rpm）で10秒間、高速（126rpm）で20秒間攪拌する。700ccを計り取って、プラスチックトレイに流し込み、振動により平滑化した（10回）。硬化後、40℃で恒量し、表面をサンドペーパーで平滑化した後、曲げ強度およびヤング率の測定を行った。

【0022】曲げ強度の測定は、島津製作所製オートグラフAG-10TE（三点曲げ）を用いて行い、試験体寸法60×120×20（mm）、荷重速度1mm/分、スパン100mmとした。試験結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

試験体	No.	比重	密度 kgf/cm ³	曲げ強度 kgf/cm ²	ヤング率 ton/cm ²	重量 g	長さ mm	幅 mm	平均厚さ mm	降伏までのたわみ mm
ブランク	1	1.08	68.15	35.3	12.1	181.2	120.0	60.0	20.8	0.028
	2	1.07	70.30	38.4	11.5	183.6	121.0	60.0	21.1	0.027
	3	1.06	76.30	48.5	13.1	159.8	120.0	60.0	20.5	0.029
	4	1.05	71.05	41.8	8.7	187.8	120.0	61.0	20.4	0.051
	5	1.06	63.85	38.5	11.8	154.7	120.0	60.0	20.4	0.027
未処理	1	1.08	78.40	45.8	15.8	180.3	120.5	61.0	20.8	0.024
	2	1.07	80.35	43.9	10.5	186.1	120.0	61.0	21.2	0.033
カカ 処理	1	1.05	87.80	50.1	18.8	180.9	121.0	61.0	20.8	0.022
	2	1.07	83.05	48.6	17.0	189.8	120.0	60.0	20.7	0.028

【0024】表に示すように、プラズマ処理によって得られた本発明の複合材料はブランクおよび未処理に比べて石膏硬化体の曲げ強度を増加させ、破壊荷重を高める効果があり、またヤング率も高くなっており弾性も増加させていることが分かる。

【図面の簡単な説明】

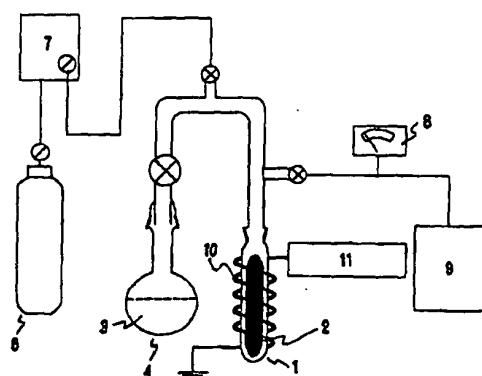
【図1】本発明の複合材料を製造する装置の典型例を示す。

す。

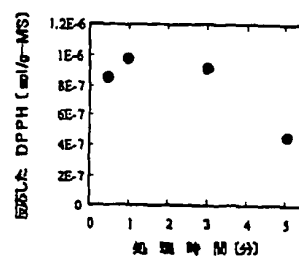
【図2】本発明の複合材料を製造するに当たって、好適な低温プラズマ処理条件を求めるために行ったラジカル活性点測定結果の1例を示すグラフである。

【図3】本発明の複合材料の1例の結晶構造を示す走査電子顕微鏡写真である。

【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
C09C 1/28
3/10

識別記号

FI
C09C 1/28
3/10

(72)発明者 幡手 泰雄
鹿児島県鹿児島市星ヶ峯4-20-11

(72)発明者 原口 俊秀
福岡県福岡市中央区桜坂2丁目11番17号